

RF マグネトロンスパッタリング法による Ti-N 系薄膜における諸物性

日大生産工 (院)

○榎澤 俊介

日大生産工

新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

TiN の融点は高く、金に類似した色彩を有し金属的特性を示すと言われている。また、硬度も高く化学的安定性を備えているなど機械的に優れた特性を有している⁽¹⁾。よって、Ti-N 系薄膜における電気的特性、光触媒活性の明確化を図ると共に、可視光および紫外光照射によって生じた励起電子と正孔の再結合を抑制し、光触媒活性における酸化分解反応の効率を向上させることにある⁽²⁾。

一方、地球規模で環境問題が問われている現在の社会状況との関連性から環境浄化に有効な光触媒技術が産業界から注目されている。特に、TiO₂ を光触媒材料とする研究開発および実用化が空気浄化、抗菌、防汚、脱臭等の幅広い用途で期待されている。

従来、光触媒反応において高い活性を示すアナターゼ型の TiO₂ が用いられているが、光触媒反応に利用できる光源は紫外光(380[nm]以下)に限られており、太陽光の有効利用の観点から可視光(380~780[nm])も利用できる光触媒材料が望まれている⁽²⁾。

そこで本研究では、その基本的研究として Ti-N 系薄膜の創製を試み、Ti-N 系薄膜における結晶構造、電気的性質、ならびに光触媒活性に及ぼす熱処理による効果を種々検討することを目的とする。

2.実験方法

2.1 成膜条件

本実験に用いた Ti-N 系薄膜試料はマグネトロンスパッタ法により作製した。装置の概略図を Fig.1 に示す。成膜時においてターゲットには純度 99.5[%]Ti を用いた。まず、チャンバー内の真空度を 5.0×10^{-4} [Pa] 以下まで高真空排気した後、Ti-N 薄膜を作製する際には、スパッタガスとして純 Ar ガスおよび純 N₂ ガスを使用し成膜ガス圧を 3.0[Pa]一定とし、Ar ガスを 70[%]

N₂ ガスを 30[%]一定とし、高周波電源により投入電力を 150[W]一定として放電を行い Ti-N 薄膜を成膜した。Ti-N 薄膜を成膜した後、大気中に取り出すことなく 60 分間成膜した。なお、ターゲットの距離(55[mm])を隔てた基板上へ成膜を行った。基板として状態分析には無酸素銅基板、その他の測定にはテンパックス基板を用いた。

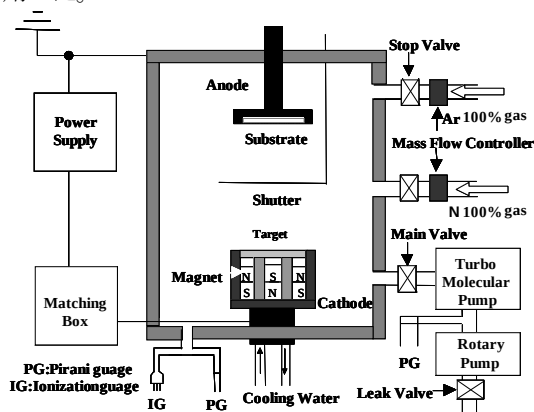


Fig.1 Schematic diagram of
RF magnetron sputtering apparatus.

2.2 膜の構成

Ti-N 系薄膜の成膜時の構成はガス圧を 3.0[Pa]、投入電力を 150[W]一定とし Ar ガス 70[%]、N₂ ガス 30[%]一定の組成比で成膜を施し、膜厚を 200~500[nm]とした。その後、各環境下で熱処理を施した。

2.3 試料評価方法

作製した試料の評価方法として、結晶構造解析には Cu-K_α を線源とする X 線回折装置(XRD)、吸収スペクトルならびにバンドギャップの測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)電気抵抗率の測定には直流四端子法、接触角の測定にはデジタルカメラならびに純水、表面形状観察には原子間力顕微鏡(AFM)、状態分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA)、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計をそれぞれ用いた。

Physical Properties of Ti-N system Films by RF Magnetron Sputtering Method

Shunsuke KASHIZAWA, Kiyozumi NIIZUMA, and Yoshio UTSUSHIKAWA

3. 実験結果

3.1 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱処理を施した試料における膜厚依存性

3.1.1 X 線回折による結晶構造解析

X 線回折において回折角を $20 \sim 80^\circ$ の高角領域における膜厚 200~500[nm] の薄膜試料の X 線回折図形を Fig.2 (a), (b) に示す。

成膜状態の X 線回折図形を図 2(a) に示す。成膜状態では膜厚が 200~500[nm] の試料において、ブロードな回折図形であることからアモファスであることが確認できた。

次に、成膜状態に対し 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱処理を施した試料の X 線回折図形を図(b) に示す。膜厚が 200, 300 および 400[nm] の試料では $2\theta = 36.9^\circ$ 付近に Ti_2N である (112) の回折線が確認でき、 $2\theta = 53.9^\circ$, 62.7° 付近にアナターゼ型 TiO_2 である (105), (204) の回折線が認められた。また、膜厚 500[nm] の試料においては、回折線のピークは確認できずアモルファスであることが明確になった。

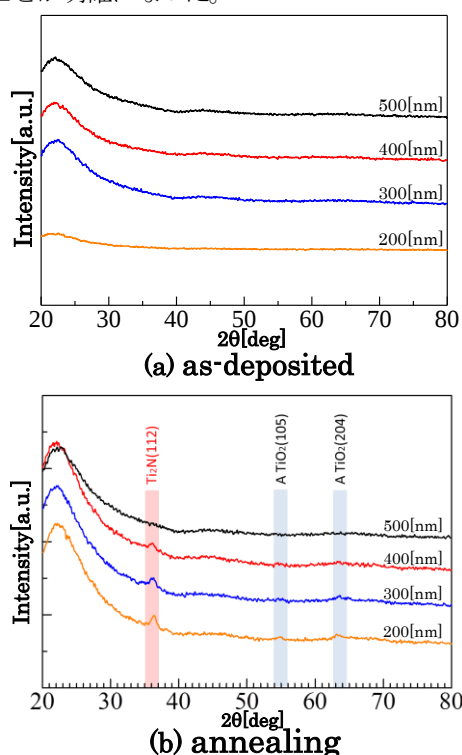


Fig.2 X-ray diffraction patterns for Ti-N thin films .

3.1.2 吸収スペクトルの波長依存性

膜厚を 200~500[nm] 変化させた熱処理後の薄膜試料の吸収スペクトルの波長依存性を Fig.3 に示す。

図より、吸収スペクトルは膜厚 200[nm] に比べ厚みが厚い程 光吸収端波長が長波長側にシフトする傾向が明確になった。膜厚 400[nm] において光吸収端波長は 389[nm] となり、最も長波長側にシフトしていることが認められバンドギャップは 3.39[eV] を示した。

また、成膜状態での値に比べ 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱処理を施すことにより光吸収短波長が 20[nm] 程長波長側にシフトすることが確認できた。

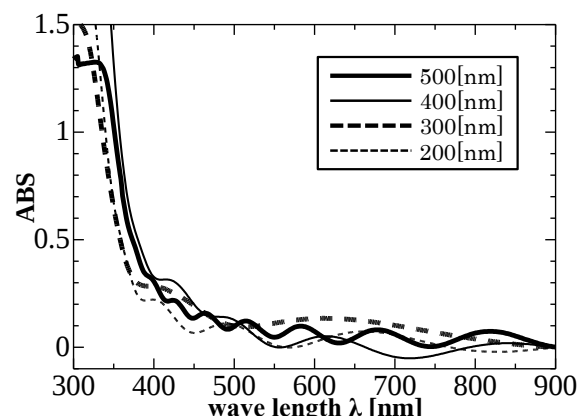


Fig.3 Dependence of absorption spectra on films thickness.

3.1.3 電気抵抗率の紫外線可視光照射時間依存性

膜厚を 200~500[nm] 変化させた試料の電気抵抗率における可視光照射時間依存性を Fig.4 に示す。

図より、膜厚 200, 300 および 400[nm] の試料において電気抵抗率の減少が確認された。膜厚 200[nm] の試料では、成膜状態に比べ電気抵抗率が約 3 桁減少することが認められた。また、成膜状態での試料においては、膜厚が薄くなると共に電気抵抗率も減少する傾向がみられた。

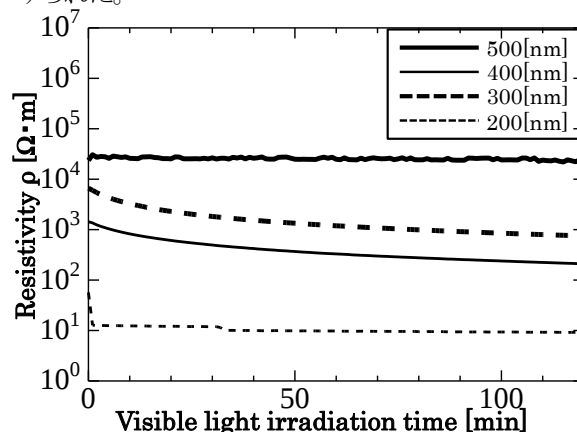


Fig.4 Dependence of resistivity ρ on film thickness under Vis irradiation time.

3.1.4 純水における接触角の紫外線照射時間依存性

膜厚を 200~500[nm]変化させた試料の接触角における紫外線照射時間依存性を Fig.5 に示す。

図より、熱処理を施すことにより成膜状態に比べ接触角が増大することが確認された。また、紫外線照射により接触角の減少が認められた。

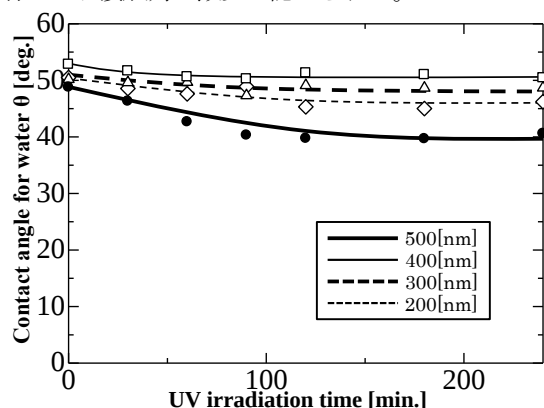


Fig.5 Dependence of contact angle for water on Ti-N thin film under UV irradiation time.

3.2 低真空および O₂ 雰囲気中における熱処理依存

3.2.1 X 線回折による結晶構造解析

各環境下で熱処理を施した結晶解析を Fig.6 に示す。

図より 1×10^{-4} [Pa]で熱処理を施した試料がアモルファスであるのに対し、 1×10^{-2} [Pa]で熱処理を施すことによって 36.9° 付近に Ti₂N(112)の回折線が認められた。また、O₂ 雰囲気中で熱処理を施した試料において TiN の回折線は確認出来なかったが $25.3, 36.9, 37.8, 48.0, 53.9, 55.1, 62.7, 75.0^\circ$ 付近にアナターゼ型の TiO₂ (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204), (215)の回折線が顕著に認められ、TiO₂ 薄膜試料と比較しても同じアナターゼ型 TiO₂ の回折線であることが明確になった。

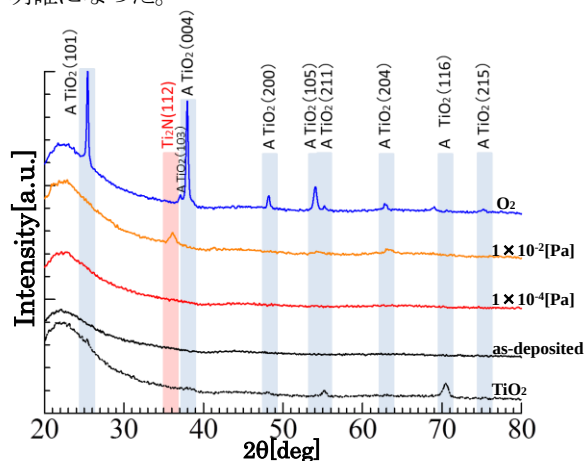


Fig.6 X-ray diffraction patterns for Ti-N thin films .

3.2.2 吸収スペクトルの波長依存性

各環境下で熱処理を施した試料における吸収スペクトルの波長依存性を Fig.7 に示す。

図より、 1×10^{-4} [Pa]の真空中で熱処理を施した試料において光吸収短波長が 387[nm]と最も長波長側にシフトすることが明らかになり、バンドギャップは 3.37[eV]を示した。また、成膜状態に比べ、熱処理を施すことにより、吸収短波長が長波長側にシフトすることが明らかになった。

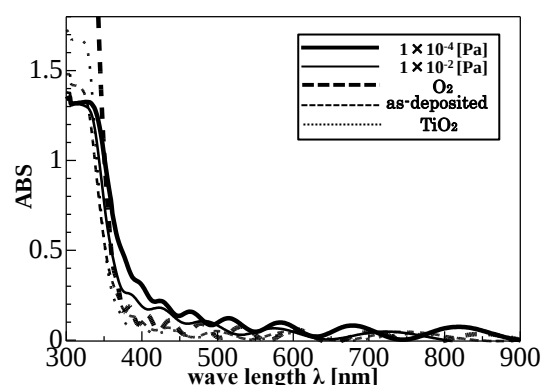


Fig.7 Dependence of absorption spectra on films thickness.

3.2.3 電気抵抗率の可視光照射時間依存性

各条件下で熱処理を施した電気抵抗率の可視光照射依存性を Fig.8 に示す。

図より、可視光照射により O₂ 雰囲気中で熱処理を施した試料が短い時間で約 3 桁減少することが認められた。また、成膜状態に比べ真真空度 1×10^{-2} [Pa]で熱処理を施した試料において約 3 桁減少する傾向が認められた。

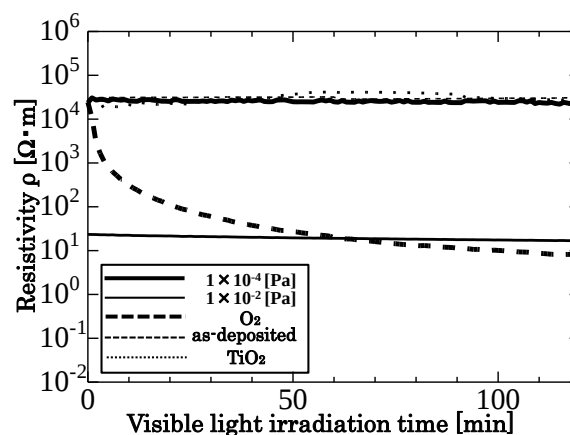


Fig.8 Dependence of resistivity ρ on film thickness under Vis irradiation time.

3.2.4 純水における接触角の紫外線照射時間依存性

次に、紫外線照射時の親水性の変化を Fig.9 に示す。

図より紫外線照射により全ての試料に親水性が認められ、 O_2 雰囲気中で熱処理を施した試料において接触角が約 7[deg.]と最小値を示した。

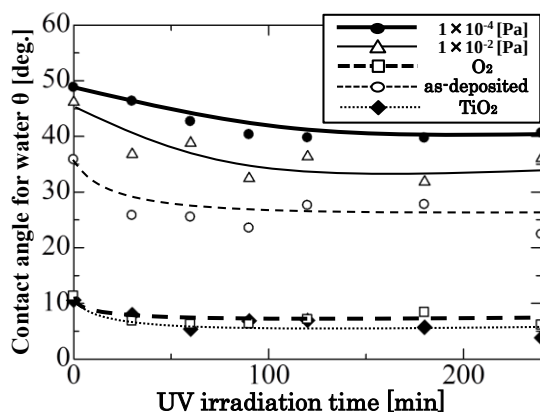


Fig.9 Dependence of contact angle for water on Ti-N thin film under UV irradiation time.

4. まとめ

マグネトロンスパッタ法により Ti-N 系薄膜を作製し、結晶構造解析、光触媒活性ならびに電気的性質について種々検討した。本実験結果をまとめると次の通りである。

4.1 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱処理を施した試料における膜厚依存性について

4.1.1) X 線回折

成膜状態では、膜厚が 200~500[nm] の試料において、アモファス結晶回折であることが確認できた。

成膜状態に対し 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱処理を施した試料では膜厚が 200,300 および 400[nm] の試料において Ti_2N の回折線が認められ、アナターゼ型 TiO_2 の回折線も認められた。

また、膜厚 500[nm] の試料において、回折線の生成は確認できずアモルファスであることが認められた。

4.1.2) 吸収スペクトル

吸収スペクトルは、厚みが厚い程 光吸収端波長が長波長側にシフトする傾向が明確となった。膜厚 400[nm] において光吸収端波長は 389[nm] となり最も長波長側にシフトしていることが認められバンドギャップは 3.39[eV] を示した。

4.1.3) 電気抵抗率

膜厚 200,300 および 400[nm] の試料において電気抵抗率の減少が確認された。膜厚 200[nm] の試料では、成膜状態に比べ電気抵抗率が約 3 桁減少することが認められた。

4.1.4) 親水性

紫外線照射により接触角の減少が認められた。

また、熱処理を施すことにより成膜状態に比べ接触角が増大することが確認された。

4.2 低真空および O_2 雰囲気中における熱処理依存性について

4.2.1) X 線回折

1×10^{-2} [Pa] の試料において Ti_2N の生成が見られた。

また、 O_2 雰囲気中で熱処理を施した試料においては、顕著なアナターゼ型 TiO_2 の回折線が確認された。

4.2.2) 吸収スペクトル

吸収端波長において 1×10^{-4} [Pa] の真空度で熱を施した試料が光吸収短波長 387[nm] と最も長波長側にシフトし、バンドギャップは 3.37[eV] を示した。

4.2.3) 電気抵抗率

可視光照射により O_2 雰囲気中で熱処理を施した試料において短い時間で電気抵抗率が約 3 桁減少することが認められた。

4.2.4) 親水性

紫外線照射により全ての試料に接触角の減少が認められ O_2 雰囲気中で熱処理した試料において約 7[deg.] の接触角を示した。

5. 研究課題

1) N_2 雰囲気中による熱処理依存性の検討

2) N_2 および O_2 が試料に及ぼす影響の検討

参考文献

- (1) (社)日本チタン協会 技術委員会：「金属材料シリーズチタン」(社)日本チタン協会(2007)
- (2) 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦：「光触媒 基礎・材料開発・応用」開成堂印刷株式会社(2005)
- (3) 檜澤俊介・新妻清純・移川欣男：「RFマグネトロンスパッタリング法によるTi-N系薄膜における諸物性」電気学会論文誌(2011)